



## PATENT ABSTRACTS F JAPAN

(11) Publication number: **59174508 A**(43) Date of publication of application: **03.10.84**

(51) Int. Cl.

**C01B 31/02**  
**// C01B 31/06**
(21) Application number: **58046941**(71) Applicant: **NANBA YOSHITOSHI**(22) Date of filing: **18.03.83**(72) Inventor: **NANBA YOSHITOSHI****(54) MANUFACTURE OF SUPERHARD CARBON MEMBRANE**

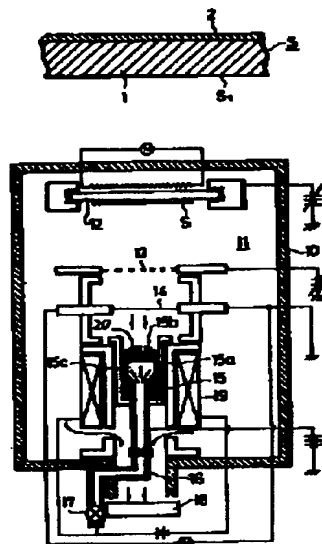
hydrocarbon from the supplying electrode 15.

COPYRIGHT: (C)1984, JPO&amp;Japio

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To deposit efficiently a film on a substrate consisting of a substance having a high sputtering rate in the manufacture of a superhard carbon membrane by means of an arc discharge decomposition method of gaseous hydrocarbon by supplying an original gas to a porous gas supplying electrode while impressing a magnetic field and using a specified substrate.

**CONSTITUTION:** A thin film 2 ( $\leq$  several tens  $\mu$ m thickness) consisting of a substance having a low sputtering rate such as silicon and titanium is formed on a substance layer 1 having a high sputtering rate such as copper and silver to be used as a substrate S. Namely, the chamber 11 of a vacuum vessel 10 is evacuated to about  $10^{-1}$  Torr by introduced methane. While impressing a magnetic field and an electric voltage to a metallic porous gas supplying electrode 15 provided with a number of parallel small-sized tubes like a honeycomb to apply an arc discharge, the superhard carbon membrane consisting of diamond type carbon is formed on the above-mentioned substrate S supported by a holder 12 by introducing gaseous



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—174508

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 31/02  
// C 01 B 31/06

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
7344—4G  
7344—4G

⑯ 公開 昭和59年(1984)10月3日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 超硬質カーボン膜の製造法

八王子市片倉町911—50

⑰ 特 願 昭58—46941

⑰ 出 願 人 難波義捷

⑱ 出 願 昭58(1983)3月18日

八王子市片倉町911—50

⑲ 発 明 者 難波義捷

⑲ 代 理 人 弁理士 中村宏

明 細 書

1 発明の名称

超硬質カーボン膜の製造法

2 特許請求の範囲

(1) アーク放電により炭化水素ガスをイオン化させ基板上にダイヤモンド状カーボン膜を蒸着する方法において、スパッタ率の比較的高い物質からなる基板の上にスパッタ率の比較的低い物質を蒸着して二層基板とし、前記イオン化ガスを先端部に独立した蜂巣状の平行細管通路を備え且つ磁界中に定置された多孔ガス供給電極からアーク放電域に供給することを特徴とする超硬質カーボン膜の製造法。

3 発明の詳細な説明

この発明は炭化水素ガスをアーク放電によつてイオン化蒸着してダイヤモンド状カーボン膜を生成させる場合において従来法ではカーボン膜の形成が比較的困難であるとされているスパッタ率が高い物質の基板にも高硬質のダイヤモンド膜を形成できる方法を提供するものである。

一般にシリコン、カーボン等スパッタ率が比較的低い物質の蒸着基板にはダイヤモンド状カーボン膜を安定に形成することができるが、銀、銅、ニッケル等スパッタ率が比較的高い物質の基板にはダイヤモンド状カーボン膜を形成させることが難かしい。これは、イオン化物質により基板表面にスパッタ蒸気を生ずるためカーボン膜が生成され難いものと考えられる。

本発明は、後述する特殊電極からイオン化ガスを放出させることによつて高濃度のガスイオンを生成させると共に従来困難とされていたスパッタ率の比較的高い物質基板上に高硬質カーボン膜を生成せしめるものである。

スパッタ率が比較的高い物質としては上記の他 Pd, Pt, Co, Fe 等であるが、本発明においてはこれら物質の基板上に、スパッタ率が比較的低い物質の薄膜を下地層として蒸着させた二層基板を用いるものである。

本発明において、スパッタ率が比較的低い物質としては O, Si, Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, W

等をいうがこれらの物質の中  $Si$ 、 $Ti$ 、 $Ta$ 、等は真空蒸着法によつて簡単に薄膜が形成することができるので特に好ましいものである。

またこれらスパッタ率が比較的低い物質による薄膜の厚みは数原子層以上あれば良く、数  $10 \text{ \AA}$  の厚みで充分である。

以下に本発明を図の装置と共に説明する。

第1図は本発明における蒸板の構造を示したものであり、(1)はスパッタ率が高い物質の層、(2)はその表面に例えば真空蒸着等により形成されたスパッタ率の低い物質の薄膜層である。

第2図は本発明に適用される最も効率的な装置であつて、10は、真空容器、11はチャンパーであり排気系統12に接続されて  $10^{-5}$  Torr 程度まで高真空に引かれる。13は蒸板8を固定する蒸板台であつて陰極を構成している。14はグリッド、15はフィラメント、16は金属製、多孔ガス供給電極（蜂巣状通路付電極）であつて前記フィラメント15の直下に位置され且つこれと接続する電磁コイル17の軸中心に位置せしめられて設けられている。

蒸着蒸板上にイオン化された粒子が付着すると同時に付着した膜面でスパッタリングを生じ、比較的結合エネルギーの小さい  $O-H$  結合は膜面からたたき出されて結合力の強い  $O-O$  結合が残る。このようにしてカーボン膜が生成していくものとえられる。

本発明において、多孔ガス供給電極の細管径は  $0.5 \sim 5 \text{ mm}$  好ましくは  $1 \sim 3 \text{ mm}$  がよく、またその直径と長さの比は5以上、好ましい範囲は  $10 \sim 30$  であり、比が5以下ではアーク放電の熱によつて孔が変形し易くなる。

なお、先端面(15b)の形状は曲面でも平面でもよい。また電極への印加電圧はフィラメントに対しプラス  $10 \sim 60 \text{ V}$  であり  $10 \text{ V}$  未満では安定なアーク放電が生ぜず  $60 \text{ V}$  を超えると放電電流が大きくなり電極の温度が高くなり過ぎる。

電磁コイル17による磁束密度は磁束密度の高い種炭化水素ガスのイオン化率は高くなる上得られるダイヤモンド状カーボン膜の硬度も高くなるが  $500 \text{ Gauss}$  以上になるとイオンが集束してしま

本発明において金属製多孔ガス供給電極は、ガス噴出方向に独立して平行な細管が多数集束の束状に穿設されて構成されその材質はタングステン、タンタル、モリブデン等の耐熱性金属である。

次に、上記装置を用いて本発明方法を実施する場合について説明すると、先ずチャンパー内を  $10^{-5}$  Torr まで高真空とし、バルブ18を操作して所定流量のメタンガスを導入しながら排気系統12を調節して所定のガス圧例えば  $10^{-1}$  Torr とする。

一方、電極の先端面(15b)とフィラメントの間にはアーク放電が行なわれており、電極面から放出されたメタンガスは熱分解されると共にフィラメントからの熱電子と衝突してプラスのイオン粒子と電子とを生ずる。この電子は別の熱分解粒子に衝突する。このような現象を繰り返すことによつてメタンガスは熱分解され分解物質の陽イオン粒子となる。

陽イオン粒子はグリッド14を通過し陰極の蒸板8に加速されながら衝突する。

うために蒸着蒸板の広い面積に均一に膜を形成するのが難かしくなる。好ましい範囲は  $100 \sim 500 \text{ Gauss}$  である。

蒸着蒸板への印加電圧は高いほどダイヤモンド状カーボン膜の析出速度が大となりまた析出した膜の硬度も高くなる。しかし  $2000 \text{ V}$  を越えると蒸着蒸板上でのスパッタ率が高くなり膜の形成が出来なくなるので好ましくない。好ましい範囲は  $600 \sim 1,000 \text{ V}$  である。

上記装置はイオン化ガスが独立した複数の細長い蜂巣状通路電極から供給されるようになっていから放出量も均一且つ安定である。更に従来装置のように供給口が広い場合は、電極周辺部と供給口の中心部とでは電位が一樣でなくなる欠点があり従つて放電が不安定となるので放電電流を大きくとれない欠点があつたのであるが、上記装置によれば放電が安定になり、この為放電電流を大きくとれるので超硬質ダイヤモンド状カーボン膜が生成でき、利点がある。

更に多孔ガス供給電極を囲む電磁コイルからの

磁界により電子と熱分解ガス粒子との衝突回数が増えるためにイオン粒子の増殖が活発に行なわれる効果がある。

第3図はスパッタ率が比較的低い物質の下地層の形成とそれに続くダイヤモンド状カーボン膜の形成を同一装置内で行うことができるようにしたものである。

真空容器1内には下地層形成のための蒸着源10およびダイヤモンド状カーボン膜を形成するためのアーク放電による第2図のイオン化蒸着装置が設置されている。この2つの装置は仕切り板11にて仕切られお互いに異種の蒸着源で汚染されないようになっている。まず電子ビーム発生装置12により蒸着源10を加熱し単層基板8<sub>1</sub>に所定厚みの下地層を形成し二層基板8としてから直ちに基板台13に移送して定置固定しイオン化蒸着を行なうものである。

以上説明したように本発明は基板としてスパッタ率の比較的高い物質の基板上にスパッタ率の比較的低い物質を蒸着させた二層基板を用い、更に

磁界中の峰状の炭化水素ガス供給通路から炭化水素を供給して安定なアーク放電によりイオン化することによつて前記二層基板に超硬質カーボン膜を生成させる方法であつて、本発明によれば従来困難とされていたスパッタ率の比較的高い物質に超硬質カーボンを均一に蒸着させることができるのである。

以下第3図の装置を用いた本発明の実施例を示す。

#### 実施例

バルブ14の操作によりArガスを真空容器1内に導入し $10^{-2}$  Torrとし、アーク放電によりイオン化されたArにより銅の蒸着基板の表面をポンパードした。

次に真空排気系15によりArガスを排気し $10^{-2}$  Torrとし真空容器1内に設けたB1蒸着源よりB1を蒸着させ基板表面に40Åの厚みのB1薄膜を形成した。その後B1蒸気を排気してメタンガスを導入した。アーク放電を起こさせて放電中のガス圧を0.1 Torrとしてダイヤモンド状

カーボン膜を形成させた。

イオン化装置内の磁束密度400 Gauss、基板への電圧400 V、蒸着基板温度500℃、アーク放電電流1.0 Aとし膜厚3 μmのものを作製した。

上記と同一条件で単層基板8<sub>1</sub>の材質をCu、Ni、ステンレス、白金に変えて夫々について密着性及び硬度を比較測定した結果は表のようであつた。

ビッカース硬度の測定は寺沢式マイクロ硬度テスターにより25gの分銅を15秒間加えて行つた。

なお、単層基板8<sub>1</sub>は他の金属又はセラミックス、プラスチック等の物質であつてもよくまた下地層はB1以外にも前記の蒸着イオンに対してスパッタ率が低い物質であれば適用可能であることも言うまでもない。

表 1

構 成	密 着 性	ビッカース硬度 (kg/mm <sup>2</sup> )
B1 / 銅	良 好	5,000
B1 / ニッケル	“	5,200
B1 / ステンレス	“	5,200
B1 / 白金	“	5,000
銅		< 1,000
ニッケル		< 1,000
ステンレス		< 1,000
白金		< 1,000
B1		5,500

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に用いる蒸着基板の拡大断面図、

第2図は本発明の実施に適用される装置の断面図、

第3図は他の実施例の装置の断面図である。

14はフィラメント

15は多孔ガス供給電極

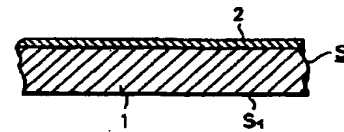
(8) は二層基板

特許出願人 藤波 義 捷

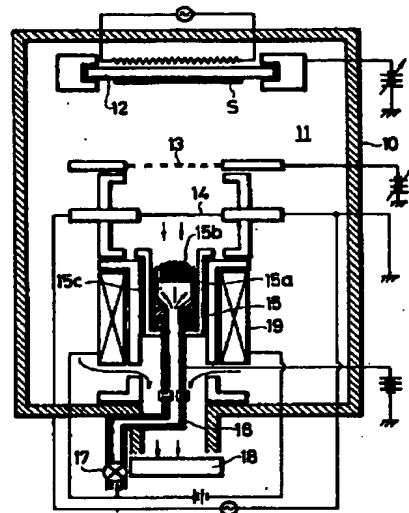
代 理 人 中 村



※ 1 図



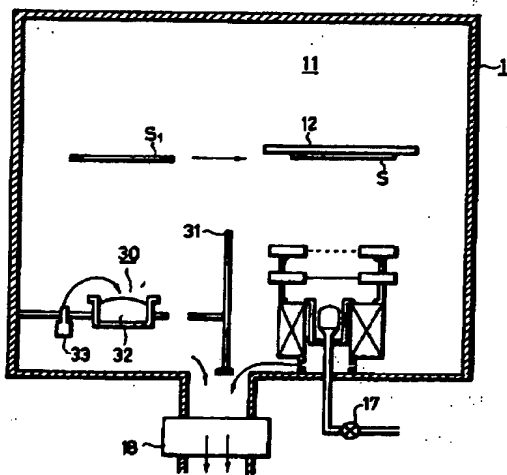
※ 2 図



手続補正書

昭和 58 年 5 月 26 日

※ 3 図



特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 58 年 特 許 願 第 48941 号

2. 発明の名称

超硬質カーボン膜の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都八王子市片倉町911-50

氏 名 藤 波 義 捷

4. 代 理 人

住 所 東京都渋谷区恵比寿西1丁目8番7号 見張ビル801号

中 村 特 許 事 務 所

氏 名 (8531) 弁 理 士 中 村

〒150 田 (03)464-5531 内 線

中 村 特 許 事 務 所  
有 限 公 司

5. 補正命令の日付け (自発)

6. 補正により増加する発明の数 ナシ

7. 補正の対象

明細書中の、発明の詳細な説明の欄、及び図面(第2図)。

8. 補正の内容

別紙記載の通り。

## 補正 書

7. 図面の第2図中に、添付図に示すように符号「20」をその引出線と共に記入する。

以 上

1. 明細書の第1頁下から2行目に「ダイヤモンド膜」とあるのを、「ダイヤモンド状膜」と補正する。

2. 明細書の第3頁第2行目に「が形成」とあるのを、「を形成」と補正する。

3. 明細書の第4頁第1～3行目に「電極は、…構成され」とあるのを、次の通り補正する。

「電極(15)は、その先端部(15a)にガス噴出方向に向け且つ独立して平行な細管通路(20)を多数蜂巣状に穿設すると共に先端部(15a)内部に平行細管通路(20)をガス管路(18)に連通させる空洞室(15c)を形成して構成され、」

4. 明細書の第4頁第8行目の「導入」とある前に、「ガス管路(18)を介して」を挿入する。

5. 明細書の第5頁第7行目に「細管径」とあるのを、「平行細管通路(20)の孔径」と補正する。

6. 明細書の第7頁第8行目及び同頁第12行目に「蒸着源」とあるのを、夫々「蒸発源」と補正する。

